

クロロボラサイト系新規リチウムイオン伝導体の開発と 全固体リチウム二次電池への応用

Development of chloroboracite-based novel lithium-ion-conductors and
their application to all-solid-state lithium secondary batteries

H29助自22

代表研究者 梶原 浩一 一 首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 環境応用化学域 准教授
Koichi Kajihara Associate Professor, Department of Applied Chemistry for Environment,
Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University

共同研究者 金村 聖志 首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 環境応用化学域 教授
Kiyoshi Kanamura Professor, Department of Applied Chemistry for Environment,
Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University

A cubic boracite with substituted boron sites, $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$), derived by fully replacing the tetrahedral BO_4 units in the parent lithium chloroboracite, $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$, with AlO_4 or GaO_4 units, has been discovered. These substituted compounds have the largest unit cell dimensions of known boracites and are formed as the stable primary phase in highly crystalline glass-ceramics derived from the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{M}_2\text{O}_3-\text{LiCl}$ quaternary system. The conductivity of $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ glass-ceramics at room temperature was $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, an order of magnitude larger than the highest conductivity recorded for $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ glass-ceramics. The $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ glass-ceramic is stable in contact with Li metal and exhibits a wide electrochemical window between 0 and 6 V vs. Li/Li^+ and a Li^+ ion transport number of ~ 1 . Operation of quasi-solid-state lithium secondary battery comprising $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ -based solid electrolyte was confirmed using LiCoO_2 -based composite containing a small amount of ionic liquid as a cathode and Li-Au alloy as an anode.

研究目的

全固体リチウム二次電池は、可燃性電解液を使用しない、構造が単純で積層による高電圧化が可能、負極にエネルギー密度が現行のグラファイト (372 mAh g^{-1}) に比べてはるかに大きい金属リチウム (3860 mAh g^{-1}) を使用できるなどの利点を有し、活発に研究開発が行われているが、実現には伝導度が大きく扱いやすいリチウムイオン伝導体が必須である。

現在、伝導度の大きい硫化物系リチウムイオン伝導体を用いた全固体リチウム二次電池

の開発が先行しているが、これらでは事故等で大気暴露された際に有毒な H_2S の発生が懸念されるため、より安全な酸化物系リチウムイオン伝導性材料への期待が高まっている。酸化物系リチウムイオン伝導体は、これまでに $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、非晶質 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ などが開発されている。一方で、 Ti^{4+} や Ge^{4+} イオンなどは金属リチウムと接触すると容易に還元されるため、金属リチウムに対する還元耐性を有し、伝導度も大きい材料は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ に代表されるガーネット系酸化物にほぼ限られている。しかし、ガーネット系酸

化物は高温焼成が必要でリチウム揮発による組成ずれが起きやすい。また、低伝導度相である正方晶生成や $\text{Li}^+\text{-H}^+$ イオン交換、 CO_2 との反応による炭酸リチウム生成などを避けるため合成が煩雑になる傾向があり、より合成の容易なりチウムイオン伝導体が望まれている。

$\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ は1970年代に見出された化合物であるが、室温伝導度が $\sim 10^{-6}\text{ S cm}^{-1}$ 以下と低く、簡便な合成法もなかったためリチウムイオン伝導体としては注目されておらず、ハロゲンサイトを除き元素置換も試みられていなかった。一方、筆者らは最近、 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ の組成が $\text{Li}_2\text{O-LiCl-B}_2\text{O}_3$ 三成分系のガラス化範囲内に存在することに着目し、熔融急冷-結晶化によって $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ が結晶化ガラスとして容易に得られることを見出した。

本研究では、リチウムクロロボラサイト $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ を母物質とした新規リチウムイオン伝導体の探索的研究を行うこと、それらを用いて全固体リチウム二次電池の作製を行うことを目的とした。

概 要

可燃性電解液を使用しない、構造が単純で積層による高電圧化が可能、負極にエネルギー密度の大きい金属リチウムを使用できるなどの利点をもつ全固体リチウム二次電池は、伝導度が大きく扱いやすいリチウムイオン伝導体が必要とする。開発の先行している伝導度の大きい硫化物系リチウムイオン伝導体は、大気暴露時などに有毒な H_2S の発生が懸念されるため、より安全な酸化物系リチウムイオン伝導性材料への期待が高まっている。しかし、金属リチウムに対する還元耐性を有し、伝導度も大きい酸化物系材料は $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ に代表されるガーネット系化合物にほぼ限られており、かつその合成は比較的煩雑なため、より合成の

容易なりチウムイオン伝導体が望まれている。

ボラサイトは一般式が $\text{A}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ (A: 2価陽イオン、X: 主にハロゲン陰イオン)である化合物の総称であり、派生物として陽イオンが Li^+ であるリチウムボラサイト $\text{Li}_{4+x}\text{B}_7\text{O}_{12+x/2}\text{X}$ ($x=0-1$)がある。しかし、伝導度が最高である $x=0$ の $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ でも室温伝導度は $\sim 10^{-6}\text{ S cm}^{-1}$ と低く、簡便な合成法もなかったためリチウムイオン伝導体としては注目されていなかった。また、 $\text{A}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ 、 $\text{Li}_{4+x}\text{B}_7\text{O}_{12+x/2}\text{X}$ ともにBサイトの元素置換は前例がなかった。一方、筆者らは最近、熔融急冷-結晶化によって $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ が結晶化ガラスとして容易に得られることを見出していた。

本研究では、 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ のBサイトの元素置換による新規リチウムイオン伝導体の探索的研究と、それを用いた全固体リチウム二次電池の作製を目的とした。 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ 中の BO_4 ユニット中のB(イオン半径 0.25 \AA)を置換しうる Al^{3+} イオン(四配位イオン半径 0.53 \AA)および Ga^{3+} イオン(同 0.61 \AA)を置換元素候補とし、 Li^+ イオン拡散のボトルネック拡張によるイオン伝導度向上を目指した。

所定の比で混合した Li_2CO_3 、 B_2O_3 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ または $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 LiCl を熔融急冷後、 600°C で熱処理して結晶化ガラスを得た。原料中のBとMの物質量の和に占めるMの割合を y とした。いずれの試料もほぼ完全結晶化した。粉末X線回折測定とRietveld解析から、 y が ~ 0.43 (3/7)のとき、母相 $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ 中の全 BO_4 (全Bの3/7)が MO_4 で置換された化合物 $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ($M=\text{Al, Ga}$)が主相として生成したことが示された。これらは新規物質で、ボラサイトのBサイトを置換した初めての化合物であり、その格子定数は既知のボラサイト中で最大であった。主相の重量分率はAlドープ試料で $\sim 87\text{ wt}\%$ 、Gaドープ試料で $\sim 76\text{ wt}\%$ であった。不純物と

して $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ が生成し、固溶体 $\text{Li}_4\text{B}_4(\text{B},\text{M})_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ がみられないのは、 $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ が安定相であり、固溶体を形成するより両端組成へ分相した方が熱力学的に有利であるためと解釈できる。

示差熱分析から、無ドーブ試料では $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の生成を経て $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ が二段階で結晶化するのに対し、 $y=0.43$ で作製したAl、Gaドーブ試料ではともにボラサイト相 $\text{Li}_4\text{B}_4\text{M}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ が初晶として結晶化することが分かった。さらに、Al、Gaドーブ試料での結晶化温度は無ドーブ試料での $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の結晶化温度よりも低いうえ、Gaドーブ試料では急冷直後から $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Ga}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ の析出が確認された。これらの結果は、AlまたはGaのドーブはボラサイト相の格子エネルギーを増大させ、その析出を促す効果があることを示唆する。また、Alドーブによってガラス転移温度が下がるという通常のガラスとは異なる特異な挙動が観察された。

Au電極を用いて評価した交流伝導度は、Alドーブ試料では $y=0.43$ 、Gaドーブ試料では $y=0.30$ で最高となった。無ドーブ試料に比べ、活性化エネルギーは $\sim 30\%$ 減少、室温伝導度は ~ 1 桁増大して $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ となり、従来リチウムボラサイト系化合物で最高伝導度であった $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}(\text{Cl},\text{Br})$ 単結晶の値を超えた。

金属リチウムとの接触に対して安定で最高の伝導度を示した $y=0.43$ で作製したAlドーブ試料に対し、Li-Au合金電極を用いて定電流dc分極測定を行った。測定中の観測電圧の変動や極性変更に伴う過渡電流はほとんどなく、dc分極測定と交流伝導度測定とで試料抵抗の値も一致したことから、 Li^+ イオンの輸率が ~ 1 であることが確かめられた。作用極としてAu電極、対極および参照極としてLi-Au合金電極を用いて行ったサイクリックボルタンメトリー測定から、Alドーブ試料が $0\text{-}6\text{V vs. Li/Li}^+$ の広い

電位窓を有し、全固体リチウム電池の固体電解質として使用しうることが示された。この試料と界面形成の容易なイオン液体を少量含浸させた LiCoO_2 系複合正極、Li-Au合金負極を組み合わせた擬固体電池で電気化学測定を行い、電池動作が確認された。この結果から、塩素を含むリチウムイオン伝導体が、原理的に全固体電池に適用可能であることが示された。

— 以下割愛 —